

Solvent-free polyurethane dispersion

Patent number: DE19812751
Publication date: 1999-10-07
Inventor: MAIER ALOIS (DE); WOLFERTSTETTER FRANZ (DE); WINKELMANN HERBERT (DE); WEICHMANN JOSEF (DE); KERN ALFRED (DE)
Applicant: SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF (DE)
Classification:
- international: C03C17/32; C04B41/48; C08G18/08; C08G18/12; C08G18/44; C08G18/48; C08G18/66; C09D175/08; C09K3/10; C03C17/28; C04B41/45; C08G18/00; C09D175/08; C09K3/10; (IPC1-7): C08G18/10; C03C17/28; C04B41/63; C08G18/32; C08G18/34; C08G18/42; C08G18/48; C08G18/58; C08L75/04; C09D175/04; C09J175/04; C09K3/10
- european: C03C17/32B; C04B41/48T2; C08G18/08B6C; C08G18/12; C08G18/44; C08G18/48H; C08G18/66M4; C08G18/66P4; C09D175/08; C09K3/10D14
Application number: DE19981012751 19980324
Priority number(s): DE19981012751 19980324

Also published as:

-  WO9950325 (A1)
-  EP1064314 (A1)
-  US6635723 (B1)
-  EP1064314 (B1)
-  ES2175957T (T3)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE19812751**

The invention relates to a solvent-free polyurethane dispersion having a high solids content of polyurethane polymer or fillers. Said dispersion can be obtained by: a) reacting a high-molecular polyol component (A) (i) with a polyisocyanate component (B) to produce a polyurethane preadduct; b) afterwards, the polyurethane preadduct from step a) is reacted with a low-molecular and anionically modifiable polyol component (A) (ii) having two or more hydroxyl groups and one or more carboxyl groups in order to produce the corresponding prepolymer; c) reacting the prepolymer from step b) with a neutralizing component (C) in order to completely or partially neutralize the carboxyl groups; d) afterwards or simultaneously dispersing the neutralized prepolymer from step c) in water and finally; e) reacting the dispersion from step d) with a chain extending component (D).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 198 12 751 C2**

⑯ Aktenzeichen: 198 12 751.0-44
⑯ Anmeldetag: 24. 3. 1998
⑯ Offenlegungstag: 7. 10. 1999
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 22. 11. 2001

⑯ Int. Cl.?
C 08 G 18/10
C 08 G 18/48
C 08 G 18/42
C 08 G 18/58
C 08 L 75/04
C 09 D 175/04
C 09 K 3/10
C 09 J 175/04
C 04 B 41/63
C 03 C 17/28
B 05 D 7/16

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

SKW Bauchemie GmbH, 83308 Trostberg, DE

⑯ Erfinder:

Maier, Alois, Dr., 84549 Engelsberg, DE;
Wolpertstetter, Franz, 83349 Palling, DE;
Winkelmann, Herbert, 84518 Garching, DE;
Weichmann, Josef, Dr., 84568 Pleiskirchen, DE;
Kern, Alfred, Dr., 84558 Kirchweidach, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	38 39 940 C2
DE	43 34 563 A1
DE	40 00 748 A1

⑯ Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion

⑯ Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit einem hohen Feststoffgehalt an Polyurethan-Polymer oder Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Polymer eine mittlere Molekularmasse von 25000 bis 100000 Dalton aufweist und daß die Polyurethan-Dispersion dadurch hergestellt worden ist, daß man

- 10 bis 50 Gew.-% einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A) (i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton mit 5 bis 25 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen zu einem Polyurethan-Preaddukt reagieren läßt, danach
- das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a) mit 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A) (iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Gegenwart von Basen vollständig oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können, zum entsprechenden Prepolymer umsetzt,
- das Prepolymer aus Stufe b) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente (C) zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen reagieren läßt, anschließend oder gleichzeitig
- das neutralisierte Prepolymer aus Stufe c) in 10 bis 60 Gew.-% Wasser dispergiert, im Anschluß daran
- die Dispersion aus Stufe d) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente (D) bestehend aus mindestens einem Polyamin mit einer oder mehreren ge-

genüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe zur Umsetzung bringt.

DE 198 12 751 C2

DE 198 12 751 C2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit einem hohen Feststoff-Gehalt an Polyurethan-Polymer oder Füllstoffen sowie deren Verwendung im Baubereich für einkomponentige, isocyanat- und lösemittelfreie Beschichtungen, Dichtstoffe, Klebstoffe oder Membranen.

[0002] Aus Gründen des Umweltschutzes und im Hinblick auf Einhaltung bestehender Emissions-Richtlinien wurden in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von wasserbasierenden Polyurethan-Dispersionen mit einem möglichst geringen Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln (VOC, volatile organic compounds) unternommen. Diese lösemittelarmen (low VOC) oder lösemittelfreien (zero VOC) Produkte bieten sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile und entsprechen in ihrer Performance bereits weitgehend den lösemittelhaltigen Produkten. Die exzellenten Material-Eigenschaften der Polyurethan-Dispersionen ermöglichen eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für diese Bindemittel.

[0003] Auch innerhalb von bauchemischen Anwendungen, wie Lacken, Beschichtungen, Dichtmassen und Klebstoffen, gewinnen Polyurethan-Dispersionen immer mehr an Bedeutung. In der Bauchemie werden insbesondere lösemittelfreie Polyurethan-Dispersionen mit einem hohen Feststoff-Gehalt an Polyurethan-Polymer oder Füllstoffen gewünscht, die mit Hilfe von rationellen und zugleich universellen Herstellungsverfahren zugänglich gemacht werden können.

[0004] Die Herstellung von wässrigen Polyurethan-Dispersionen ist seit vielen Jahren bekannt und wird in einer großen Zahl von Veröffentlichungen im Detail beschrieben, z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E 20, Teil I, S. 1659–1681; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 1981, 9, 281–330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal Of Coated Fabrics 1986, 16, 39–79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 1990, 3 (Waterborne Coat.), 179–98.

[0005] Wässrige Polyurethan-Dispersionen bestehen aus Polyurethan-Polymeren bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren, die sowohl Urethan-Gruppen als auch Harnstoff-Gruppen beinhalten und durch Polyadditions-Reaktionen von Polyolen, Polyisocyanaten und Polyaminen zugänglich sind. Aus den Polyolen und den Polyisocyanaten werden zunächst Polyurethan-Prepolymere hergestellt, die dann in der wässrigen Phase dispergiert und mit Polyaminen unter Aufbau der Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren kettenverlängert werden. Die Polyurethan-Polymeren enthalten zudem eine ausreichende Menge an hydrophilen Gruppen, welche die Stabilisierung in der wässrigen Phase gewährleisten. Bei diesen hydrophilen Gruppen handelt es sich um anionische, kationische oder nicht-ionische Gruppen. Die Ladungsdichte der hydrophilen Gruppen in Bezug auf das Polyurethan-Polymer hängt von der Charakteristik und der Stöchiometrie der verwendeten Aufbau-Komponenten ab. Polyurethan-Dispersionen stellen Zweiphasen-Systeme dar, die aus Micellen mit Polyurethan-Polymeren und einer wässrigen Phase bestehen. Bei der Aufrocknung der Polyurethan-Dispersionen erfolgt eine Koaleszenz bzw. Verschmelzung der Micellen und eine Filmbildung bzw. Verfilmung der Polyurethan-Polymeren.

[0006] Für die Herstellung von Polyurethan-Dispersionen in der Technik haben der Prepolymer Mixing Process und der Solvent Process die größte Bedeutung erlangt.

[0007] Diese konventionellen Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen sind jedoch mit verschiedenen Problemen behaftet.

[0008] Bei dem sog. Prepolymer Mixing Process bzw. Präpolymer-Mischverfahren werden zur Verringerung der Viskosität der Polyurethan-Prepolymere signifikante Mengen an hochsiedenden und wasserlöslichen Solventen, wie bspw. N-Methyl-pyrrolidon, zugesetzt. Diese Lösemittel verbleiben nach der Herstellung in der Polyurethan-Dispersion. Bei der Aufrocknung der Polyurethan-Dispersionen bzw. der daraus hergestellten Produkte werden diese Lösemittel an die Umwelt abgegeben. Neben dem vorhandenen Lösemittel-Gehalt sind die niedrigen Feststoff-Gehalte, die zumeist moderaten Material-Eigenschaften und die großen Mengen der zur Stabilisierung der Polyurethan-Dispersionen benötigten, hydrophilen Gruppen von Nachteil. Der Prepolymer Mixing Process stellt jedoch ein einfaches und rationelles Herstellungsverfahren mit einer großen synthetischen Bandbreite dar, was in vielen Fällen von großem Vorteil ist.

[0009] Bei dem sog. Solvent Process bzw. Aceton-Verfahren wird der komplekte Aufbau der Polyurethan-Polymeren in Gegenwart von großen Mengen an niedrigsiedenden und wasserlöslichen Solventen, wie bspw. Aceton oder Methyl-ethylketon, durchgeführt. Die Solventen müssen nach der Herstellung der Polyurethan-Dispersion durch eine aufwendige Redestillation wieder entfernt werden, die resultierenden Polyurethan-Dispersionen sind daher weitgehend lösemittelfrei. Neben der Lösemittel-Freiheit sind die hohen Feststoff-Gehalte, die exzellenten Material-Eigenschaften und die geringen Mengen der zur Stabilisierung der Polyurethan-Dispersionen benötigten, hydrophilen Gruppen von Vorteil. Der Solvent Process stellt jedoch ein kompliziertes und wirtschaftlich nicht optimales Herstellungsverfahren mit einer geringen Raum/Zeit-Ausbeute dar, was gerade im Hinblick auf bauchemische Anwendungen von großem Nachteil ist.

[0010] Daneben existieren noch verschiedene Kombinationen aus Prepolymer Mixing Process und Solvent Process, die jedoch eine ähnliche Problematik aufweisen. So kann beim Prepolymer Mixing Process ein Gemisch aus niedrig- und hochsiedenden Solventen eingesetzt werden oder beim Solvent Process der komplekte Aufbau der Polyurethan-Dispersion in die wässrige Phase verlegt werden.

[0011] In neuerer Zeit gibt es zunehmend Bestrebungen seitens der Hersteller von Polyurethan-Dispersionen, Solventen wie N-Methyl-pyrrolidon durch ökologisch unbedenkliche und nicht kennzeichnungspflichtige Glykolether, wie bspw. Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM[®] der Fa. Dow) zu ersetzen. Eine derartige Umstellung führt jedoch zu einer Erhöhung der Kosten-Struktur des Prepolymer Mixing Process.

[0012] In den Patentanmeldungen EP 712 877 und EP 808 859 werden lösemittelfreie Polyurethan-Dispersionen mit hohen Feststoff-Gehalten beschrieben, die auf Basis eines modifizierten Solvent Process hergestellt werden. Diese Polyurethan-Dispersionen werden zur Herstellung von Dichtmassen und spritzbaren Abdichtungen verwendet. Das zur Herstellung der Polyurethan-Dispersionen verwendete Verfahren ist auf Polypropylenglykole beschränkt und nicht auf weitere polymere Polyole erweiterbar. Bei der Herstellung dieser Polyurethan-Dispersionen wird eine simultane Dispergierung und Kettenverlängerung in der wässrigen Phase vorgenommen, anschließend wird das enthaltene Solvens durch Destillation wieder entfernt. Die beschriebenen Beispiele beinhalten ausschließlich Polyurethan-Dispersionen, die mit Hilfe von Wasser kettenverlängert werden. Aus der Chemie und der Technologie der Polyurethan-Dispersionen ist jedoch bekannt, daß eine derartige Vorgehensweise gravierende Probleme aufwirft. Auf Grund von polaren Wechselwirkungen er-

DE 198 12 751 C 2

schweren Polyurethan-Dispersionen auf Basis von Polypropylenglykolen die Redestillation von Solventien, wie bspw. Aceton oder Methylethylketon, beträchtlich. Die Kettenverlängerung mit Wasser führt bekanntermaßen zu Produkten mit geringerer Lagerstabilität und Reproduzierbarkeit. Durch die starke Gasentwicklung der Isocyanat/Wasser-Reaktion der Kettenverlängerung wird die Redestillation der Solventien noch weiter erschwert.

[0013] Aus der EP-A 741 152 sind Polyurethan-Dispersionen auf Basis von verschiedenen Polypropylenglykolen mit einem vergleichsweise geringen Grad an Ungesättigkeit bzw. einen niedrigen Gehalt an Monolen bekannt. Diese Polyurethan-Dispersionen werden nach dem Prepolymer Mixing Process hergestellt, beinhalten N-Methyl-pyrrolidon als Lösemittel und erlauben nur geringe Feststoff-Gehalte.

[0014] Die DE-OS 40 11 455 offenbart lösemittelfreie Polyurethan-Dispersionen auf Basis von Polyalkylenglykol-Gemischen. Diese Polyurethan-Dispersionen werden über relativ niedrige NCO/OH-Equivalent-Verhältnisse hergestellt und weisen demgemäß niedrige Feststoff-Gehalte und hohe Viskositäten auf.

[0015] Polyurethan-Dispersionen mit geringem VOC-Gehalt werden auch in der EP-A 553 714 beschrieben. Diese Polyurethan-Dispersionen basieren auf verschiedenen polymeren Polyolen und 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (m-TMXDI) und enthalten ggf. N-Methyl-pyrrolidon. Die Herstellung erfolgt nach dem Prepolymer Mixing Process unter Verwendung niedriger NCO/OH-Equivalent-Verhältnisse. Der Feststoff-Gehalt dieser Systeme ist relativ gering.

[0016] Schließlich sind aus der US-PS 5 656 701 lösemittelarme bzw. lösemittelfreie anionische und kationische Polyurethan-Dispersionen auf Basis verschiedener polymerer Polyole bekannt, die mit Hilfe des Prepolymer Mixing Process oder des Solvent Process mit niedrigen NCO/OH-Equivalent-Verhältnissen hergestellt werden. Für die Kettenverlängerung bzw. Kettenstoppung werden ausschließlich Hydrazin-Derivate eingesetzt. Der beanspruchte Feststoff-Gehalt dieser Systeme liegt bei maximal 50 Gew.-%, die angegebenen Beispiele liefern jedoch nur Produkte mit maximal 40 Gew.-% Feststoff-Gehalt an Polyurethan-Polymer.

[0017] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit einem hohen Feststoffgehalt an Polyurethan-Polymer oder Füllstoffen zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweist und gleichzeitig auf kostengünstige und umweltschonende Weise hergestellt werden kann.

[0018] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer lösemittelfreien Polyurethan-Dispersion gelöst, die dadurch hergestellt wurde, daß man

- a) 10 bis 50 Gew.-% einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A) (i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton sowie ggf. 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A) (ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 60 bis 150 Dalton mit 5 bis 25 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen ggf. in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Preaddukt reagieren läßt, danach
- b) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a) mit 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A) (iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Gegenwart von Basen vollständig oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können, zum entsprechenden Prepolymer umsetzt,
- c) das Prepolymer aus Stufe b) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente (C) zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen reagieren läßt, anschließend oder gleichzeitig
- d) das neutralisierte Prepolymer aus Stufe c) in 10 bis 60 Gew.-% Wasser, das ggf. noch 10 bis 70 Gew.-% einer Formulierungs-Komponente (F) bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern, Fasermaterialien und sonstigen üblichen Additiven enthält, dispergiert, im Anschluß daran
- e) die Dispersion aus Stufe d) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente (D) bestehend aus mindestens einem Polyamin mit einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe zur Umsetzung bringt, und
- f) ggf. die Dispersion aus Stufe e) mit 0,05 bis 0,5 Gew.-% einer Kettenstopper-Komponente (E) bestehend aus mindestens einem Monoamin mit einer gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe reagieren läßt.

[0019] Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäße Polyurethan-Dispersion aufgrund ihres Herstellverfahrens eine ideal linear segmentierte Struktur aufweist. Der Ausdruck "ideal linear segmentierte Struktur" kennzeichnet hierbei, daß das Polyurethan-Polymer einen linearen Aufbau besitzt und alle Aufbau-Komponenten in regelmäßiger Sequenz enthält, woraus die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersion resultieren.

[0020] Die erfindungsgemäße Polyurethan-Dispersion ist definiert durch ihr mehrstufiges Herstellverfahren. Zur Durchführung dieses Verfahrens wird unter Anwendung der in der Polyurethan-Chemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe a) 10 bis 50 Gew.-% einer Polyol-Komponente (A) (i) sowie ggf. 0,5 bis 5 Gew.-% einer Polyol-Komponente (A) (ii) mit 5 bis 25 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente (B) ggf. in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Preaddukt umgesetzt.

[0021] Die Komponente (A) (i) besteht aus mindestens einem höhermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 500 bis 6000 Dalton, und zwar insbesondere auf Basis eines Polyether- und/oder Polyester-Polyols. Dabei handelt es sich vorzugsweise um polymere Polyole wie Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Makromonomere, Telechyle oder Epoxid-Harze oder Gemische daraus. Polyalkylenglykole werden aus Monomeren wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran durch Polymerisation in Gegenwart von Bor trifluorid oder durch Polyaddition an Starter-Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole,

Amine oder Bisphenol A erhalten. Dabei können auch Gemische der Monomeren gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden. Als geeignete Polyalkylenglykole können bspw. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole (z. B. Voranol-Typen der Fa. Dow), gemischte Polyglykole auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane (z. B. PolyTHF 2000 der Fa. BASF) verwendet werden. Als bevorzugt sind lineare bzw. difunktionelle Polypropylenglykole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 3000 bis 4000 Dalton anzusehen. Aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole werden durch Polykondensations-Reaktion und/oder Polyadditions-Reaktion aus zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern erhalten. Als geeignete aliphatische oder aromatische Polyester können bspw. Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylen glykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylen glykol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol sowie 1,6-Hexandisäure bzw. Adipinsäure und 1,3-Benzoldicarbonsäure bzw. Isophthalsäure (z. B. Bester-Typen der Fa. Poliolchimica) eingesetzt werden. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 1000 bis 3000 Dalton. Polycaprolactone (z. B. Capa-Typen der Fa. Solvay Interrox) und Polycarbonate (z. B. Desmophen C 200 der Fa. Bayer) sind ebenfalls zur Gruppe der Polyester zugehörig. Erstere werden durch Umsetzung von Phosgen bzw. aliphatischen oder aromatischen Carbonaten, wie bspw. Diphenylcarbonat oder Diethylcarbonat, mit zwei oder mehrwertigen Alkoholen erhalten. Letztere werden durch Polyaddition von Lactonen, wie bspw. ϵ -Caprolacton, an Starter-Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A hergestellt. Denkbar sind auch synthetische Kombinationen von Polyester, Polycaprolactonen und Polycarbonaten. Ebenfalls geeignet sind Makromonomere, Telechete oder Epoxid-Harze. Bei den Makromonomeren und Telechelen handelt es sich um Polyhydroxyolefine, wie bspw. α - ω -Dihydroxypolybutadiene, α - β -Dihydroxy(meth)acrylsäureester, α - ω -Dihydroxy(meth)acrylsäureester oder α - ω -Dihydroxypolysiloxane. Bei den Epoxid-Harzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Bisphenol-A-diglycidethers (BADGE).

[0022] Die Komponente (A) (ii) besteht aus mindestens einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekulargröße von 60 bis 150 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können bspw. 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylen glykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylen glykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylen glykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylen glykol, 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexanidimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylolethan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden.

[0023] Die Komponente (B) besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können bspw. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{1,2}MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanatoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{1,2}MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Restgehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt.

[0024] Die Durchführung der Reaktionsstufe a) ist im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Vorzugsweise erfolgt die Bildung des Polyurethan-Preaddukts in der Weise, daß die Komponente (B) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Gemisch aus den Komponenten (A) (i) und ggf. (A) (ii) zugesetzt bzw. zudosiert wird oder alternativ dazu das Gemisch der Komponente (A) (i) und ggf. (A) (ii) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (B) zugesetzt bzw. zudosiert wird.

[0025] Das bevorzugte NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A) (Polyole) und (B) (Polyisocyanate) wird auf einen Wert von 1,5 bis 2,5, insbesondere jedoch 1,8 bis 2,2, eingestellt. Der Reaktions-Ansatz wird unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen NCO-Gehaltes bei 60 bis 120°C, bevorzugt jedoch bei 80 bis 100°C, unter Inertgas-Atmosphäre geführt. Die erforderlichen Reaktions-Zeiten liegen im Bereich von einigen Stunden und werden durch Reaktions-Parameter wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der Komponenten und die Temperatur beeinflußt.

[0026] Die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) in der Reaktionsstufe a) kann in Gegenwart eines für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysator-Systems erfolgen. Bei Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf den Reaktions-Ansatz. Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind bspw. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnidlaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

[0027] In der nachfolgenden Reaktionsstufe b) erfolgt die Umsetzung des Polyurethan-Preaddukts aus Stufe a) mit 0,5 bis 5 Gew.-% der Komponente (A) (iii) zum entsprechenden Prepolymer, wobei die vorzugsweise feingemahlene Polyol-Komponente (A) (iii) mit einer Teilchengröße < 150 µm innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a) zugesetzt bzw. zudosiert wird.

[0028] Die Komponente (A) (iii) besteht aus mindestens einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können. Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole können bspw. 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolessigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylopropionsäure, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylobuttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylvaleriansäure, Citronensäure, Weinsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren mit einer Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton eingesetzt und vorzugsweise 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylopropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt).

[0029] Polyadditions-Reaktionen zur Herstellung derartiger Polyurethan-Prepolymere erfordern hohe NCO/OH-Equivalent-Verhältnisse insbesondere von 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 1,8 bis 2,2. Zudem werden vorzugsweise Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, um engere Molekular-Massen-Verteilungen mit geringerer Uneinheitlichkeit zu erhalten. Dementsprechend werden Polyurethan-Prepolymere mit linearer Struktur bevorzugt, die sich aus difunktionellen Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten zusammensetzen.

[0030] Die Herstellung der Prepolymere entsprechend Reaktionsstufe b) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 120°C, insbesondere bei 80 bis 100°C.

[0031] Die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere ist relativ niedrig und weitgehend unabhängig von der Struktur der verwendeten Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten. Ein Zusatz von Lösemitteln zur Viskositätsverminderung oder zur Verbesserung der Dispergier-Eigenschaften der Polyurethan-Prepolymere ist daher nicht erforderlich. Die besondere Struktur der Prepolymere ermöglicht die Herstellung von Produkten mit außerordentlich hohen Füllstoff-Gehalten. Außerdem werden aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen über das Polyurethan-Polymer nur geringe Ladungsdichten für die Stabilisierung der entsprechenden Polyurethan-Dispersionen benötigt.

[0032] Das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b) wird in der nachfolgenden Reaktions-Stufe c) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente (C) zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen umgesetzt (direkte Neutralisation). Die Neutralisations-Komponente (C) ist vorzugsweise in einer solchen Menge vorhanden, daß der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien Carboxyl-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 90 Equivalent-%, liegt. Bei der Neutralisation werden aus den Carboxyl-Gruppen Carboxylat-Gruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung bzw. Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion dienen. Die Reaktions-Stufe c) wird bei einer Temperatur von 40 bis 60°C, vorzugsweise bei ca. 50°C durchgeführt. Alternativ dazu kann die Neutralisations-Komponente (C) auch gemäß Stufe d) im Dispergier-Medium vorgelegt werden.

[0033] Die Neutralisations-Komponente (C) besteht aus einer oder mehreren Basen, die zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen dienen. Als geeignete Basen können tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin, Triisopropylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, Triethylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

[0034] Das neutralisierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) wird in der nachfolgenden Reaktions-Stufe d) in 10 bis 60 Gew.-% Wasser, das ggf. noch 10 bis 70 Gew.-% einer Formulierungs-Komponente (F) bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern, Fasermaterialien, Dispergierhilfsmitteln, Rheologiehilfsmitteln, Entschäumern, Haftvermittlern, Frostschutzmitteln, Flammenschutzmitteln, Bakteriziden, Fungiziden, Konservierungsmitteln oder weiteren Polymeren bzw. Polymer-Dispersionen, dispergiert. Bei der Dispergierung wird das neutralisierte Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium überführt und bildet dabei eine Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus. Das neutralisierte Polyurethan-Prepolymer bildet dabei Micellen, die an der Oberfläche stabilisierende Carboxylat-Gruppen und im Inneren reaktive Isocyanat-Gruppen aufweisen. Alle kationischen Gegen-Ionen zu den anionischen Carboxylat-Gruppen sind im Dispergier-Medium gelöst. Die Begriffe "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, daß neben dispergierten Komponenten mit micellarer Struktur auch solvatisierte und/oder suspendierte Komponenten enthalten sein können. Für die Überführung des Polyurethan-Prepolymers in die wässrige Phase kann entweder das Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium oder das Dispergier-Medium in das Polyurethan-Prepolymer eingerührt werden. Die Reaktionsstufe d) wird bei einer Temperatur von 30 bis 50°C, vorzugsweise bei ca. 40°C, durchgeführt.

[0035] Zu der beschriebenen Vorgehensweise existieren noch weitere Alternativen. Die Stufen c) und d) können in der Weise zusammengefaßt werden, daß die Neutralisations-Komponente (C) dem Wasser zugesetzt wird, in dem das nicht neutralisierte Polyurethan-Prepolymer entsprechend Reaktionstufe d) dispergiert wird (indirekte Neutralisation). Die Formulierungs-Komponente (F) kann vor der Dispergierung gemäß Reaktionsstufe d) ganz oder teilweise in das Polyurethan-Prepolymer eingerührt werden, falls das Herstellungsverfahren dadurch nicht beeinträchtigt wird.

[0036] Die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe d) wird in der anschließenden Reaktionsstufe e) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente (D) und ggf. in der Reaktionsstufe f) mit 0,05 bis 0,5 Gew.-% einer Kettenstopper-Komponente (E) umgesetzt.

[0037] Die Kettenverlängerungs-Komponente (D) besteht aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylen diamin, Diethylen triamin, Triethylen tetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylen diamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylen diamin oder beliebige Kombination dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere 1,2-Diaminoethan bzw. Ethylen diamin eingesetzt.

[0038] Die Kettenstopper-Komponente (E) besteht aus mindestens einem Monoamin mit einer gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe. Geeignete Monoamine sind beispielsweise Ethylen diamin, Diethylen diamin, Di-n-propylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, n-Butylen diamin, Di-n-butylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Morphin, Piperidin, Pyrrolidin oder beliebige Kombination dieser Polyamine. Bevorzugt

werden monofunktionelle primäre Amine und insbesondere 2-Aminopropan bzw. Isopropylamin eingesetzt.

[0039] Die Kettenverlängerungs-Komponente (D) wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Kettenverlängerungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 70 bis 80 Equivalent-%, liegt. Die Kettenstopper-Komponente (E) wird ggf. in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Kettenstoppungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 1 bis 20 Equivalent-%, vorzugsweise bei 5 bis 10 Equivalent-%, liegt. Bei Verwendung der Kettenverlängerungs-Komponente (D) und der Kettenstopper-Komponente (E) können die Komponenten entweder nacheinander oder gleichzeitig bzw. als Gemisch der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe d) zugesetzt werden. Die Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekularmasse innerhalb der Micellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion hoher Molekular-Masse. Die Kettenverlängerungs-Komponente (D) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher als Wasser. Die Kettenstoppung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Abbruch des Aufbaus der Molekularmasse innerhalb der Micellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion mit geringerer Molekular-Masse. Die Kettenstopper-Komponente (E) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher als Wasser. Im Anschluß an die Reaktions-Stufen e) und f) können evtl. noch vorhandene freie Isocyanat-Gruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert werden.

[0040] Der Feststoff-Gehalt an Polyurethan-Polymer wird insbesondere auf 40 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise auf 50 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der reinen Polyurethan-Dispersion eingestellt. Der Feststoff-Gehalt an Polyurethan-Polymer beträgt vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, und der Feststoff-Gehalt an Füllstoffen 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in situ formulierten Polyurethan-Dispersion.

[0041] Der Gehalt an Carboxylat-Gruppen im Polyurethan-Polymer wird insbesondere auf 10 bis 50 meq · (100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 15 bis 35 meq · (100 g)⁻¹, eingestellt.

[0042] Die mittlere Partikelgröße der Micellen des Polyurethan-Polymers beträgt insbesondere 100 bis 500 nm, vorzugsweise 200 bis 400 nm. Die entsprechenden Angaben beziehen sich auf Messungen mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie (PCS).

[0043] Das Polyurethan-Polymer weist in der Regel eine mittlere Molekular-Masse von 25000 bis 100000 Dalton auf. Die entsprechenden Angaben beziehen sich auf das Zahlenmittel M_n und Messungen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC).

[0044] Das erfindungsgemäß verwendete Verfahren, das im folgenden auch als High Solids Zero VOC Process bezeichnet wird, stellt eine universelle Methode zur Herstellung von maßgeschneiderten Polyurethan-Dispersionen dar. Die geringen technischen Anforderungen des Verfahrens und der völlige Verzicht auf flüchtige und/oder nichtflüchtige organische Lösemittel ermöglichen hohe Raum/Zeit-Ausbeuten bei niedrigen Kosten. Das Verfahren kombiniert die Vorteile von Prepolymer Mixing Process und Solvent Process. Hervorzuheben sind außerdem die Reproduzierbarkeit des Verfahrens und die Lagerstabilität der Produkte. Für eine Herstellung in der Technik wird nur eine einfache Polymerisations-Apparatur bestehend aus einem Rührkessel und einem Dissolver benötigt. Diese Konfiguration entspricht dem Prepolymer Mixing Process.

[0045] Die Performance der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen hinsichtlich Lösemittel-Freiheit, Feststoff-Gehalt und Material-Eigenschaften erreicht dagegen den Standard von Produkten auf Basis des Solvent Process.

[0046] Bei den in situ formulierten Polyurethan-Dispersionen werden außerordentlich hohe Feststoff-Gehalte bei vergleichsweise niedrigen Viskositäten erzielt, was bei einer konventionellen Formulierung der reinen Polyurethan-Dispersionen nicht möglich wäre. Zudem erfordert eine konventionelle Formulierung häufig eine vorhergehende Befeuchtung der Füllstoff-Komponente, um einer Destabilisierung der Polyurethan-Dispersion durch adsorptive Effekte vorzubeugen. Dadurch wird die Formulierungs-Prozedur komplizierter und der Wasser-Gehalt der Formulierung möglicherweise weiter erhöht. Mit Hilfe des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrens kann diese Problematik auf elegante Art und Weise umgangen werden. Die Formulierung der Polyurethan-Dispersion wird dabei vollständig in das Synthese-Verfahren des High Solids Zero VOC Process integriert.

[0047] Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen können im Baubereich als einkomponentige, isocyanatfreie und lösemittelfreie Bindemittel bzw. Fertig-Produkte eingesetzt werden. Bei diesen bauchemischen Anwendungen handelt es sich um Beschichtungen, Dichtstoffe, Klebstoffe, Lacke oder Membranen für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen wie Beton, Gips, Zement, sowie Glas, Holz, Papier, Metall oder Kunststoff. Die Applikation der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen erfolgt mit den aus der Lacktechnologie bekannten Methoden, wie z. B. Fluten, Gießen, Räkeln, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

[0048] Die Material-Eigenschaften der aus den Polyurethan-Dispersionen hergestellten Polyurethan-Filme sind exzellent. Bedingt durch die ideal linear segmentierte Struktur der Polyurethan-Polymeren resultiert intermolekular eine sehr ausgeprägte und regelmäßige Domänen-Struktur aus Hart-Segmenten und Weich-Segmenten. Hart-Segmente bestehen aus Struktur-Elementen mit starren Urethan- und Harnstoff-Gruppen, die eine starke interchenare Wechselwirkung ausüben. Weich-Segmente bestehen aus flexiblen Struktur-Elementen mit Carbonat-, Ester- und Ether-Gruppen, die eine schwache interchenare Wechselwirkung ausüben.

[0049] Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen zeichnen sich durch außerordentlich hohe Feststoffgehalte bei vergleichsweise niedrigen Viskositäten, vollständige Lösemittel-Freiheit, ausgezeichnete Material-Eigenschaften (wie z. B. Elastizität, Dehnung sowie Zugfestigkeit) und ein technisch einfaches Herstellungsverfahren aus.

[0050] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

DE 198 12 751 C 2

Beispiel 1

Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis eines Polypropylenglykols der Molekularmasse 3000 Dalton

[0051] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 300,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 37,4 mg KOH · g⁻¹ (Handelsname Voranol P3000 der Fa. Dow) und 80,25 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80 bis 90°C gerührt. Nach Zugabe von 10,80 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 bis 90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 3,91 Gew.-% (Theorie: 3,88 Gew.-%) gefunden. Nach dem Abkühlen auf 50°C wurde das Prepolymer mit 90 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

5

10

15

Variante A

[0052] 130,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 108,68 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

20

[0053] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%
pH	7,47
Viskosität - Brookfield	254 mPa·s (20°C)
Mittlere Partikel-Größe	345 nm

25

30

35

Variante B

[0054] 130,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 108,82 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 75 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert und mit 5 Equivalent-% Isopropylamin kettengestoppt. Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

40

45

50

55

Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%
pH	7,4
Viskosität - Brookfield	50 mPa·s (20°C)
Mittlere Partikel-Größe	216 nm

60

Variante C

[0055] 130,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 109,02 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 70 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert und mit 10 Equivalent-% Isopropylamin kettengestoppt. Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

65

	Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
5	Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%
	pH	7,6
10	Viskosität - Brookfield	700 mPa·s (20°C)
	Mittlere Partikel-Größe	261 nm

15

Beispiel 2

20 Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylenglykolen der Molekularmassen 3000 und 4000 Dalton

25 [0056] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 180,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 37,4 mg KOH · g⁻¹ (Handelsname Voranol P3000 der Fa. Dow), 20,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 28,05 mg KOH · g⁻¹ (Handelsname Voranol P4000 der Fa. Dow) und 52,76 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80–90°C gerührt.

30 [0057] Nach Zugabe von 7,20 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMMPA der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 3,89 Gew.-% (Theorie: 3,84 Gew.-%) gefunden.

Variante A

35 [0058] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurden 129,98 g des Prepolymers mit 90 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

[0059] 130,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 108,66 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

[0060] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

40

	Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
	Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%
45	pH	7,3
	Viskosität - Brookfield	360 mPa·s (20°C)
50	Mittlere Partikel-Größe	329 nm

Variante B

55 [0061] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurden 129,98 g des Prepolymers mit 80 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

[0062] 130,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 108,66 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

60 [0063] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

65

DE 198 12 751 C 2

Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.	
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%	5
pH	7,3	
Viskosität - Brookfield	180 mPa·s (20°C)	10
Mittlere Partikel-Größe	446 nm	15

Beispiel 3

Lösungsmittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylen glykol 2000

[0064] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g eines Polypropylen glykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH · g⁻¹ (Handelsname Voranol P2000 der Fa. Dow) und 35,49 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80–90°C gerührt.

[0065] Nach Zugabe von 4,00 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 4,86 Gew.-% (Theorie: 4,81 Gew.-%) gefunden.

[0066] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurde das Prepolymer mit 90 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

[0067] 140,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 95,85 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

[0068] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.	35
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%	40
pH	7,41	45
Viskosität - Brookfield	75 mPa·s (20°C)	50
Mittlere Partikel-Größe	309 nm	55

Beispiel 4

Lösungsmittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylen glykol 1000

[0069] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g eines Polypropylen glykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 112,2 mg KOH · g⁻¹ (Handelsname Voranol P1000 der Fa. Dow) und 59,39 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80–90°C gerührt.

[0070] Nach Zugabe von 4,50 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 6,88 Gew.-% (Theorie: 6,85 Gew.-%) gefunden.

[0071] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurde das Prepolymer mit 90 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

[0072] 160,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 110,77 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

[0073] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

	Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
5	Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%
10	pH	6,90
15	Viskosität - Brookfield	40 mPa·s (20°C)
	Mittlere Partikel-Größe	339 nm

Beispiel 5

20 Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis eines Polytetrahydrofuran der Molekulmasse 2000 Dalton

25 [0074] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g eines aliphatischen Polytetrahydrofuran mit einer Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH · g⁻¹ (Handelsname PolyTHF 2000 der Fa. BASF) und 38,81 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80–90°C gerührt.

30 [0075] Nach Zugabe von 5,00 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 5,15 Gew.-% (Theorie: 5,10 Gew.-%) gefunden.

35 [0076] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurde das Prepolymer mit 90 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert. [0077] 145,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in 99,38 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

40 [0078] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

	Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
40	Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%
45	pH	7,4
	Viskosität - Brookfield	12 mPa·s (20°C)
	Mittlere Partikel-Größe	314 nm

50

55

60

65

Tabelle 1

Mechanische Eigenschaften von Polyurethan-Filmen auf Basis der Beispiele 1 bis 5

Beispiel	1 A	1 B	1 C	2 A	2 B	3	4	5
Spannung bei 100% Dehnung σ_{100}	1,9 MPa	1,1 MPa	0,8 MPa	1,3 MPa	2,1 MPa	3,1 MPa	6,8 MPa	9,1 MPa
Spannung bei 300% Dehnung σ_{300}	4,1 MPa	2,2 MPa	1,6 MPa	2,6 MPa	4,3 MPa	6,6 MPa	15,6 MPa	24,4 MPa
Spannung bei 500% Dehnung σ_{500}	8,7 MPa	2,9 MPa	1,8 MPa	3,6 MPa	5,9 MPa	10,8 MPa	—	—
Zugfestigkeit σ_w	12,2 MPa	4,9 MPa	2,2 MPa	7,8 MPa	12,1 MPa	23,6 MPa	40,8 MPa	29,8 MPa
Dehnung bei der Zugfestigkeit (ϵ_w)	968 %	1363 %	1032 %	1082 %	967 %	705 %	469 %	326 %

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95**Tabelle 2 und Beispiele 6 bis 11****Lösungsmittelfreie Polyurethan-Dispersionen mit hohen Feststoff-Gehalten auf Basis von verschiedenen Polyester-Polyolen****Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Beispiel 5**

Beispiel	6	7	8	9	10	11
Polymeres Polyol	1)	2)	3)	4)	5)	6)
OH-Zahl	56,4 mg KOH·g ⁻¹	54,5 mg KOH·g ⁻¹	65,5 mg KOH·g ⁻¹	66,2 mg KOH·g ⁻¹	56,1 mg KOH·g ⁻¹	56,1 mg KOH·g ⁻¹
DMPA	7,28 g	8,35 g	7,00 g	7,00 g	7,50 g	7,50 g
NCO/OH	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
NCO-Gehalt	5,72 / 5,79	5,91 / 5,98	5,61 / 5,67	5,64 / 5,72	5,76 / 5,79	5,76 / 5,79
Theorie/Gefunden	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Aussehen	milchig-weiße Flüssigkeit					
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew.-%					
pH	7,4	7,2	6,8	6,7	7,1	7,0
Viskosität – Brookfield	150 mPa·s (20°C)	350 mPa·s (20°C)	21 mPa·s (20°C)	14 mPa·s (20°C)	35 mPa·s (20°C)	6 mPa·s (20°C)
Mittlere Partikel-Größe	266 nm	231 nm	188 nm	253 nm	180 nm	232 nm

DE 198 12 751 C 2

- 1) Bester 42 H der Fa. Poliolchimica (Polyester auf Basis Adipinsäure, Ethylenglykol, 1,4-Butandiol)
- 2) Bester SL-703 der Fa. Poliolchimica (Polyester auf Basis Adipinsäure, Isophthalsäure, 1,6-Hexandiol)
- 3) Bester 80 der Fa. Poliolchimica (Polyester auf Basis Adipinsäure, 1,4-Butandiol)
- 4) Bester 121 der Fa. Poliolchimica (Polyester auf Basis Adipinsäure, 1,6-Hexandiol)
- 5) PCL 2000, Labor-Produkt (Polycaprolacton auf Basis ϵ -Caprolacton, 1,6-Hexandiol)
- 6) Desmophen C 200 der Fa. Bayer (Polycarbonat auf Basis Diphenylcarbonat, 1,6-Hexandiol)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 3
Mechanische Eigenschaften von Polyurethan-Filmen auf Basis der Beispiele 6 bis 11

Beispiel	6	7	8	9	10	11
Spannung bei 100% Dehnung σ_{100}	9,2 MPa	10,8 MPa	11,5 MPa	15,6 MPa	7,0 MPa	13,6 MPa
Spannung bei 300% Dehnung σ_{300}	21,7 MPa	28,0 MPa	37,9 MPa	—	15,8 MPa	—
Zugfestigkeit σ_u	44,4 MPa	36,1 MPa	39,0 MPa	30,1 MPa	30,7 MPa	24,9 MPa
Dehnung bei der Zugfestigkeit (ϵ_u)	413 %	335 %	305 %	358 %	456 %	315 %
			323 %*	359 %		

* Nach Aktivierung bei 80 °C

Tabelle 4 und Vergleichs-Beispiele A bis H

Konventionelle lösemittelhaltige Polyurethan-Dispersionen der Fa. SKW auf Basis von verschiedenen polymeren Polyolen
(Feststoff-Gehalt: ca. 40 Gew.-%, Lösungsmittel-Gehalt: ca. 6 – 7 Gew.-% N-Methyl-pyrrolidon)

Vergleichs-Beispiel	A	B	C	D	E	F	G	H
Polyol analog Beispiel	3	5	6	7	8	9	10	11
DMPA/100g Polyol	7,00 g	8,00 g	9,00 g	8,00 g	9,00 g	9,00 g	8,50 g	8,50 g
Spannung bei 100% Dehnung σ_{100}	7,0 MPa	2,6 MPa	7,1 MPa	6,4 MPa	7,2 MPa	4,6 MPa	2,5 MPa	6,2 MPa
Zugfestigkeit σ_{100}	17,9 MPa	4,2 MPa	18,5 MPa	20,3 MPa	20,1 MPa	8,3 MPa	12,3 MPa	16,9 MPa
Dehnung bei der Zugfestigkeit (ϵ_m)	410 %	284 %	320 %	283 %	282 %	261 %	434 %	267 %

* Nach Aktivierung bei 80 °C

DE 198 12 751 C 2

Beispiel 12

Lösemittelfreie und in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis eines Polypropylenglykols der Molekularmasse 3000 Dalton

5

[0079] Die Synthese des Prepolymers erfolgte in Analogie zu Beispiel 1.

Variante A

10 [0080] 100,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in einem vorab hergestellten Gemisch aus 70,00 g demineralisiertem Wasser, 120,00 g Durcal 10 (Fa. Omya), 80,00 g Barytmehl N (Fa. Sachtleben Chemie), 0,25 g Narlex LD 36 V (Fa. National Starch) dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethyldiamin kettenverlängert.

15

Varianten B, C und D

[0081] Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Variante A, jedoch mit 80,00 g (Variante B), 90,00 g (Variante C) bzw. 100,00 g (Variante D) an demineralisiertem Wasser.

[0082] Es wurden stabile in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit folgender Charakteristik erhalten:

20

Variante	Feststoff-Gehalt	Viskosität - Brookfield
A	ca. 81 Gew.-%	1 500 mPa·s (20 °C)
B	ca. 79 Gew.-%	500 mPa·s (20 °C)
C	ca. 77 Gew.-%	200 mPa·s (20 °C)
D	ca. 75 Gew.-%	60 mPa·s (20 °C)

35

Beispiel 13

Lösemittelfreie und in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis eines Polypropylenglykols der Molekularmasse 3000 Dalton

40

[0083] Die Synthese des Prepolymers erfolgte in Analogie zu Beispiel 1.

Variante A1

45 [0084] 100,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in einem vorab hergestellten Gemisch aus 70,00 g demineralisiertem Wasser, 120,00 g Durcal 10 (Fa. Omya), 80,00 g Barytmehl N (Fa. Sachtleben Chemie), 0,25 g Narlex LD 36 V (Fa. National Starch) dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 75 Equivalent-% an Ethyldiamin kettenverlängert und mit 5 Equivalent-% an Isopropylamin kettengestoppt.

50

Varianten B1, C1 und D1

[0085] Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Variante A1, jedoch mit 80,00 g (Variante B1), 90,00 g (Variante C1) bzw. 100,00 g (Variante D1) an demineralisiertem Wasser.

55

Varianten A2, B2, C2 und D2

[0086] Die Herstellung erfolgte in Analogie zu den Varianten A1–D1, jedoch wurden zusätzlich 0,60 g Tylose H 300 P (Fa. Hoechst) im Dispergier-Medium vorgelegt.

[0087] Es wurden stabile in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit folgender Charakteristik erhalten:

60

65

DE 198 12 751 C 2

Variante	Feststoff-Gehalt	Viskosität - Brookfield
A1	ca. 81 Gew.-%	1 100 mPa·s (20°C)
B1	ca. 79 Gew.-%	550 mPa·s (20°C)
C1	ca. 77 Gew.-%	150 mPa·s (20°C)

5

10

15

20

25

30

D1	ca. 75 Gew.-%	60 mPa·s (20°C)
A2	ca. 81 Gew.-%	16 000 mPa·s (20°C)
B2	ca. 79 Gew.-%	8 000 mPa·s (20°C)
C2	ca. 77 Gew.-%	3 800 mPa·s (20°C)
D2	ca. 75 Gew.-%	2 200 mPa·s (20°C)

35

Beispiel 14

Lösemittelfreie und in situ formulierte Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylen-glykolen der Molekularmassen 3000 und 4000 Dalton

[0088] Die Synthese des Prepolymers erfolgte in Analogie zu Beispiel 2.

35

Variante A

[0089] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurden 129,98 g des Prepolymers mit 90 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

40

[0090] 100,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in einem vorab hergestellten Gemisch aus 70,00 g demineralisiertem Wasser, 120,00 g Durcal 10 (Fa. Omya), 80,00 g Barytmehl N (Fa. Sachtleben Chemie), 0,25 g Narlex LD 36 V (Fa. National Starch) dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

45

Varianten B, C und D

[0091] Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Variante A, jedoch mit 80,00 g (Variante B), 90,00 g (Variante C) bzw. 100,00 g (Variante D) an demineralisiertem Wasser.

50

[0092] Es wurden stabile in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit folgender Charakteristik erhalten:

Variante	Feststoff-Gehalt	Viskosität - Brookfield
A	ca. 81 Gew.-%	11 000 mPa·s (20°C)
B	ca. 79 Gew.-%	1 100 mPa·s (20°C)
C	ca. 77 Gew.-%	400 mPa·s (20°C)
D	ca. 75 Gew.-%	200 mPa·s (20°C)

55

60

65

DE 198 12 751 C 2

Beispiel 15

Lösemittelfreie und in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylenglykolen der Molekularmassen 3000 und 4000 Dalton

5

[0093] Die Synthese des Prepolymers erfolgte in Analogie zu Beispiel 2.

Variante A1

10 [0094] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurden 129,98 g des Prepolymers mit 80 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

[0095] 100,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in einem vorab hergestellten Gemisch aus 70,00 g demineralisiertem Wasser, 120,00 g Durcal 10 (Fa. Omya), 80,00 g Barytmehl N (Fa. Sachtleben Chemie), 0,25 g Narlex LD 36 V (Fa. National Starch) dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 15 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

Varianten B1, C1 und D1

20 [0096] Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Variante A1, jedoch mit 80,00 g (Variante B1), 90,00 g (Variante C1) bzw. 100,00 g (Variante D1) an demineralisiertem Wasser.

Varianten A2, B2, C2 und D2

25 [0097] Die Herstellung erfolgte in Analogie zu den Varianten A1–D1, jedoch wurden zusätzlich 0,60 g Tylose H 300 P (Fa. Hoechst) im Dispergier-Medium vorgelegt.

[0098] Es wurden stabile in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit folgender Charakteristik erhalten:

Variante	Feststoff-Gehalt	Viskosität - Brookfield
A1	ca. 81 Gew.-%	2000 mPa·s (20°C)
B1	ca. 79 Gew.-%	500 mPa·s (20°C)
C1	ca. 77 Gew.-%	100 mPa·s (20°C)
D1	ca. 75 Gew.-%	28 mPa·s (20°C)
A2	ca. 81 Gew.-%	16 000 mPa·s (20°C)
B2	ca. 79 Gew.-%	6 000 mPa·s (20°C)
C2	ca. 77 Gew.-%	3 000 mPa·s (20°C)
D2	ca. 75 Gew.-%	2 000 mPa·s (20°C)

55

Beispiel 16

Lösemittelfreie und in situ formulierte Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis eines Polypropylenglykols der Molekularmasse 2000 Dalton

60

[0099] Die Synthese des Prepolymers erfolgte in Analogie zu Beispiel 3.

Variante A

[0100] 100,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in einem vorab hergestellten Gemisch aus 70,00 g demineralisiertem Wasser, 120,00 g Durcal 10 (Fa. Omya), 80,00 g Barytmehl N (Fa. Sachtleben Chemie), 0,25 g Narlex LD 36 V (Fa. National Starch) dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

DE 198 12 751 C 2

Varianten B, C und D

[0101] Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Variante A, jedoch mit 80,00 g (Variante B), 90,00 g (Variante C) bzw. 100,00 g (Variante D) an demineralisiertem Wasser.
 [0102] Es wurden stabile in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit folgender Charakteristik erhalten:

5

Variante	Feststoff-Gehalt	Viskosität - Brookfield
A	ca. 81 Gew.-%	12 000 mPa·s (20°C)
B	ca. 79 Gew.-%	3 600 mPa·s (20°C)
C	ca. 77 Gew.-%	400 mPa·s (20°C)
D	ca. 75 Gew.-%	200 mPa·s (20°C)

10

15

20

Tabelle 5

Mechanische Eigenschaften in situ formulierten Polyurethan-Filmen auf Basis der Beispiele 12–16

25

Beispiel	Zugfestigkeit σ_M	Dehnung bei der Zugfestigkeit ϵ_M
12 A	5,3 MPa	46 %
13 A1	5,5 MPa	56 %
13 A2	5,0 MPa	44 %
14 A	6,2 MPa	50 %
15 A1	5,7 MPa	48 %
15 A2	5,3 MPa	40 %
16 A	7,8 MPa	16 %

30

35

40

45

50

Beispiel 17

Lösemittelfreie und in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylenglykolen der Molekularmassen 3000 und 4000 Dalton

55

[0103] Die Synthese des Prepolymers erfolgte in Analogie zu Beispiel 2.

Variante A

[0104] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurden 129,98 g des Prepolymers mit 90 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

60

[0105] 120,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in einem vorab hergestellten Gemisch aus 110,00 g demineralisiertem Wasser, 150,00 g Titandioxid (Handelsname TiONa® der Fa. SCM Chemicals), 0,40 g Narnlex LD 36 V (Fa. National Starch) dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

65

DE 198 12 751 C 2

Variante B

[0106] Nach dem Abkühlen auf 50°C wurden 129,98 g des Prepolymers mit 80 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.

5 [0107] 120,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in einem vorab hergestellten Gemisch aus 110,00 g demineralisiertem Wasser, 150,00 g Titandioxid (Handelsname TiONa[®] der Fa. SCM Chemicals), 0,40 g Narlex LD 36 V (Fa. National Starch) dispergiert und anschließend zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an Ethylen diamin kettenverlängert.

10 [0108] Es wurden stabile in situ formulierte Polyurethan-Dispersionen mit folgender Charakteristik erhalten:

Variante	Feststoff-Gehalt	Viskosität - Brookfield
A	ca. 71 Gew.-%	10 000 mPa·s (20°C)
B	ca. 71 Gew.-%	15 000 mPa·s (20°C)

20 Tabelle 6

Mechanische Eigenschaften von in situ formulierten Polyurethan-Filmen auf Basis des Beispiels 17

Variante	A	B
Spannung bei 100% Dehnung σ_{100}	3,0 MPa	4,3 MPa
Spannung bei 300% Dehnung σ_{300}	8,6 MPa	6,1 MPa
Spannung bei 500% Dehnung σ_{500}	10,0 MPa	—
Zugfestigkeit σ_M	10,6 MPa	6,5 MPa
Dehnung bei der Zugfestigkeit (ϵ_M)	552 %	384 %

50 [0109] Die beschriebenen Beispiele zeigen, daß die Material-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen je nach Anforderung über weite Bereiche variiert werden können. Bei den reinen Polyurethan-Dispersionen liegen die Material-Eigenschaften deutlich über denen vergleichbarer Polyurethan-Dispersionen auf Basis des Prepolymer Mixing Process. Bei den in situ formulierten Polyurethan-Dispersionen können nahezu beliebige Füllgrade erzielt werden.

55 Patentansprüche

1. Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit einem hohen Feststoffgehalt an Polyurethan-Polymer oder Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Polymer eine mittlere Molekularmasse von 25000 bis 100000 Dalton aufweist und daß die Polyurethan-Dispersion dadurch hergestellt worden ist, daß man

60 a) 10 bis 50 Gew.-% einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A) (i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton mit 5 bis 25 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen zu einem Polyurethan-Preaddukt reagieren läßt, danach

65 b) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a) mit 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A) (iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Ge-

DE 198 12 751 C 2

genwart von Basen vollständig oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können, zum entsprechenden Prepolymer umsetzt,

c) das Prepolymer aus Stufe b) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente (C) zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen reagieren läßt, anschließend oder gleichzeitig

d) das neutralisierte Prepolymer aus Stufe c) in 10 bis 60 Gew.-% Wasser dispergiert, im Anschluß daran

e) die Dispersion aus Stufe d) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente (D) bestehend aus mindestens einem Polyamin mit einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe zur Umsetzung bringt.

2. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyol-Komponente (A) (i) aus einem Polyether- und/oder Polyester-Polyol besteht. 10

3. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (A) (i) um polymere Polyole wie Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Makromonomere, Telechale oder Epoxid-Harze handelt.

4. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) (i) lineare und difunktionelle Polypropylenglykole mit einer Molekularmasse von 3000 bis 4000 Dalton eingesetzt wurden. 15

5. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) (i) lineare und difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton eingesetzt wurden.

6. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der höhermolekularen Polyol-Komponente (A) (i) mit der Polyisocyanat-Komponente (B) in Stufe a) in Gegenwart von 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A) (ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 60 bis 150 Dalton durchführt. 20

7. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (A) (iii) um eine Bishydroxylalkancarbonsäure handelt. 25

8. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Bishydroxylalkancarbonsäure 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropionsäure eingesetzt wurde.

9. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) (iii) eine Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton aufweist.

10. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufen a) und b) bei einer Temperatur von 60 bis 120°C durchgeführt wurden. 30

11. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsstufen a) und b) bei einer Temperatur von 80 bis 100°C durchführte.

12. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A) und (B) in den Stufen a) und b) auf einen Wert von 1,5 bis 2,5 eingestellt wurde. 35

13. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe a) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B) eines für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchgeführt wurde.

14. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe c) bei einer Temperatur von 40 bis 60°C vorgenommen wurde. 40

15. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisations-Komponente (C) in einer solchen Menge zugegeben wurde, daß der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien Carboxyl-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-% liegt. 45

16. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Neutralisations-Komponente (C) tertiäre Amine, Ammoniak oder Alkalihydroxide verwendet wurden.

17. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Neutralisations-Komponente (C) Triethylamin eingesetzt wurde.

18. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe d) bei 30 bis 50°C durchgeführt wurde. 50

19. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufen c) und d) in der Weise zusammengefaßt wurden, daß die Neutralisations-Komponente (C) dem Wasser zugesetzt wurde, in dem das Prepolymer entsprechend der Reaktionsstufe d) dispergiert wurde.

20. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe d) dem Wasser noch 10 bis 70 Gew.-% einer Formulierungs-Komponente (F) bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern, Fasermaterialien und sonstigen üblichen Additiven zugesetzt wurden. 55

21. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die sonstigen Additive in der Reaktionsstufe d) aus Dispergierhilfsmitteln, Rheologiehilfsmitteln, Entschäumern, Haftvermittlern, Frostschutzmitteln, Flammenschutzmitteln, Bakteriziden, Fungiziden, Konservierungsmitteln oder weiteren Polymeren bzw. Polymer-Dispersionen bestehen.

22. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungs-Komponente (F) vor der Dispergierung gemäß Reaktionsstufe d) ganz oder teilweise in das Polyurethan-Prepolymer eingebracht wurde. 60

23. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerungs-Komponente (D) in einer solchen Menge eingesetzt wurde, daß der Kettenverlängerungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-% liegt. 65

24. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenverlängerungs-Komponente (D) ein difunktionelles primäres Amin verwendet wurde.

25. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß als difunktionelles primä-

DE 198 12 751 C 2

res Amin 1,2-Diaminoethan eingesetzt wurde.

26. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispersion aus Stufe e) mit 0,05 bis 5 Gew.-% einer Kettenstopper-Komponente (E) bestehend aus mindestens einem Monoamin mit einer gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe reagieren läßt.

5 27. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenstopper-Komponente (E) in einer solchen Menge eingesetzt wurde, daß der Kettenstoppungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 1 bis 20 Equivalent-% liegt.

28. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenstopper-Komponente (E) ein monofunktionelles primäres Amin verwendet wurde.

10 29. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß als monofunktionelles primäres Amin 2-Aminopropan eingesetzt wurde.

30. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Reaktionsstufen e) und f) evtl. noch vorhandene freie NCO-Gruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert wurden.

15 31. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff-Gehalt an Polyurethan-Polymer auf 40 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der reinen Polyurethan-Dispersion eingestellt wurde.

32. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff-Gehalt an Polyurethan-Polymer auf 10 bis 50 Gew.-% und der Feststoff-Gehalt an Füllstoffen auf 10 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der in situ formulierten Polyurethan-Dispersion eingestellt wurde.

20 33. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Carboxylat-Gruppen im Polyurethan-Polymer auf 10 bis 50 meq · (100 g)⁻¹ eingestellt wurde.

34. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße der Micellen des Polyurethan-Polymers 100 bis 500 nm beträgt.

25 35. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 34 im Baubereich für einkomponentige, isocyanatfreie und lösemittelfreie Beschichtungen, Dichtstoffe, Klebstoffe, Lacke, oder Membranen für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen sowie Glas, Holz und Holzwerkstoffe, Papier, Metall und Kunststoff.

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.